BEITRÄGE

zur

KENNTNISS DER CHINONE

und

verwandter Körper.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

vorgelegt der

hohen philosophischen Facultät

der

Universität Basel

von

Th. Benckiser

aus Pforzheim (Baden).

Basel.

Buchdruckerei von E. Birkhäuser.

1885.

BEITRÄGE

zur

KENNTNISS DER CHINONE

und

verwandter Körper.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

vorgelegt der

hohen philosophischen Facultät

der

Universität Basel

von

Th. Benckiser

aus Pforzheim (Baden).

Basel.

Buchdruckerei von E. Birkhäuser.

1885.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548826_0165

Ein Theil der vorliegenden Arbeit wurde bereits in den „Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft“ Jahrgang XVIII, Heft 4, unter dem Titel: Ueber Hexaoxybenzolderivate und ihre Beziehungen zur Krokonsäure und Rhodizonsäure von R. Nietzki und Th. Benckiser publicirt.

Es möge mir an dieser Stelle gestattet sein, meinen hochgeschätzten Lehrern, Herrn Professor Piccard für sein reges Interesse an den Arbeiten, Herrn Dr. Nietzki für den mir während meiner Studien gegebenen Rath meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Chinone bilden eine Gruppe von Verbindungen der aromatischen Reihe, welche aus den entsprechenden Kohlenwasserstoffen durch Substitution zweier Wasserstoffatome durch zwei Atome Sauerstoff entstehen. Die Sauerstoffatome nehmen gewöhnlich die Parastellung ein. Einige der höher molekularen Chinone sind dagegen Orthoverbindungen, bei denen sich die Sauerstoffatome an zwei benachbarte Kohlenstoffatome gelagert haben.

Das erste Glied dieser Reihe, das Benzochinon, wurde im Jahre 1838 von Woskresensky [1]) entdeckt und mit dem Namen „Chinoyl" belegt. Er stellte es dar, indem er Chinasäure mit Braunstein und Schwefelsäure destillirte. Gleich anfangs stellte er die richtige Formel $C_6 H_4 O_2$ auf, welche Hofmann späterhin durch Dampfdichtebestimmung bestätigte. Einige Zeit später schlug Berzelius den jetzt allgemein adoptirten Namen Chinon vor.

Als ein anderes Zersetzungsprodukt der Chinasäure wurde das Hydrochinon von Pelletier und Caventou erhalten. Seine eigentliche Entdeckung und nähere Untersuchung verdanken wir Wöhler, [2]) [3]) der sich auch eingehender mit der Darstellung des Chinons beschäftigte. Er beobachtete die Bildung von Chinon durch Einwirkung eines Gemenges von Kaliumdichromat oder Braunstein und Schwefelsäure auf Hydrochinon.

---

[1]) Annalen der Chemie 27, 268.

[2]) Annalen der Chemie 51, 145.

[3]) Annalen der Chemie Pharmacie 45, 354.

Strecker[1]) erhielt aus Arbutin bei Destillation mit Braunstein und Schwefelsäure gleichfalls Chinon. Dieser Vorgang lässt die Entstehungsweise des Chinons aus Chinasäure leicht erklären, da es durch Oxydation des Hydrochinons und daher durch Oxydation solcher Körper entsteht, welche bei anderer Zersetzung Hydrochinon bilden würden.

Hesse[2]) oxydirte Chinasäure mit Bleisuperoxyd und erhielt so Hydrochinon, während Zwenger und Himmelmann[3]) es bei trockener Destillation der Chinasäure erhielten.

Stenhouse[4]) stellte aus Kaffeegerbsäure, dem Extracte von Epheublättern und den Zweigen von Ligustrum vulgare Chinon dar. Im Jahre 1863 gelang es Hofmann,[5]) durch Oxydation von Anilin, Benzidin und Paraphenylendiamin Chinon darzustellen, eine Beobachtung, die von besonderem theoretischen Interresse ist. Gleichfalls theoretisch wichtig ist die von Hesse[6]) beobachtete Bildung von Hydrochinon unter Abspaltung von Kohlensäure beim Erhitzen von Carbohydrochinonsäure.

In neuerer Zeit stellte Körner durch Oxydation von Paraamidophenol[7]) Chinon dar und erhielt beim Erhitzen von Monojodphenol mit Kalihydrat Hydrochinon. Beim Kochen von Paradiazophenolsulfat mit Wasser erhielten Weselsky und Schuler[8]) ebenfalls Hydrochinon.

---

[1]) Annalen der Chemie 107, 233.
[2]) Annalen der Chemie 110, 200.
[3]) Jahresberichte 1864, 398 und Annalen 129, 203.
[4]) Annalen der Chemie 89, 244.
[5]) Jahresberichte 1863, 415.
[6]) Annalen der Chemie, 114, 294 und 296.
[7]) Annalen der Chemie 137, 216.
[8]) Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft 9, 1160.

Weitere Darstellungsweise von Chinon wurden von Schrader [1]) mit Erfolg versucht. So stellte er aus Paraphenolsulfosäure, Parabenzoldisulfosäure und aus Sulfanilsäure Chinon dar.

Die beste und ausgiebigste Methode der Darstellung sowohl des Chinons als auch des Hydrochinon's ist die im Jahre 1878 von Nietzki [2]) gefundene. Nietzki beobachtete, dass das Anilinschwarz bei weiterer Oxydation zum Theil in Chinon übergeht. Da sich aber Anilinschwarz durch Oxydation von Anilinsalzen mit Chromsäure bildet, so kann die Operation der Bildung des Chinons in einer Phase vorgenommen werden. Will man sich Hydrochinon verschaffen, so behandelt man die Flüssigkeit mit schwefliger Säure, bis nach längerem Stehenlassen ein deutlicher Ueberschuss davon zu bemerken ist. Die Ausbeuten schwanken bei gelungener Operation zwischen 50 und 70% des angewandten Anilin's.

Was die Konstitution der Chinone anbelangt, so herrschen noch zur Zeit über die Natur derselben verschiedene Vorstellungen. Gerhard [3]) und Kolbe [4]) nahmen das Chinon als Dihydrür $C_6 H_2 O_2 H_2$ an, während Strecker [5]) es als Oxyd $C_6 H_4 O O$ auffasste. Kekulé [6]) zählte es nach Aufstellung seiner Theorie der aromatischen Verbindungen nicht zu den eigentlichen Derivaten des Benzols. Er begründete seine Annahme dadurch, dass er die Ringbindung, die die Kohlenstoffatome des Benzolkernes zusammenhält, in dem Chinon für gelöst erklärte und dass ihm daher die Formel:

---

[1]) Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft 8, 760.
[2]) Annalen der Chemie 215, 127.
[3]) Traité de chimie 3, 131.
[4]) Lehrbuch der organischen Chemie, I, 475.
[5]) Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft 8, 759.
[6]) Annalen der Chemie 137, 127.

$$CO = CH - CH = CH - CH = CO$$

zukomme, demnach eine ketonartige Verbindung sei.

Gegenwärtig herrschen noch zwei verschiedene Ansichten vor über die Constitution der Chinone und zwar in Folge der Arbeiten von Fittig[1]) und der Untersuchungen von Graebe.[2])

Fittig nimmt für sämmtliche Chinone eine dem Anthrachinon ähnliche Constitution an. Das Benzochinon würde demnach die Formel

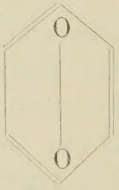
$$C_2H_2 \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} C_2H_2 \text{ d. h.}$$

erhalten.

Nach Graebe sind in dem Chinon die beiden Sauerstoffatome, die an die Stelle zweier Wasserstoffatome treten, unter sich mit je einer Valenz gebunden.

Nach Graebe's Anschauung würde dem Chinon folgende Constitutionsformel zukommen:

$$C_6H_4O_2 = C_6H_4 \begin{matrix} -O \\ | \\ -O \end{matrix} \text{ d. h.}$$



Graebe stützt diese seine Auffassung auf die Ueberführung des Tetrachlorchinons in Perchlorbenzol, sowie auf die Fähigkeit der Chinone, andere Körper zu oxydiren, ähnlich den Super-

[1]) Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft 6, 167.

[2]) Zeitschrift für Chemie 1867, 39 und Annalen der Chemie 146, 1.

oxyden. So wird zum Beispiel schweflige Säure zu Schwefelsäure oxydirt, während das Chinon unter Aufnahme von zwei Atomen Wasserstoff in Hydrochinon übergeht. Ferner werden durch Chinon dem Jodwasserstoff und durch Tetrachlorchinon der Salzsäure Wasserstoff entzogen.

Aus dem Chinon lassen sich leicht Substitutionsderivate erhalten, unter welchen sich besonders die Chlor- und Brom-Substitutionsprodukte durch ein eigenthümliches Verhalten auszeichnen. Man hat durch geeignete Einwirkung 1, 2, 3 und 4 Atome Chlor im Chinon an Stelle der gleichen Anzahl von Wasserstoffatomen treten lassen; man kennt ausserdem ein Bromderivat mit 4 Atomen Brom. Diese Einführung von Halogenatomen geht viel leichter als bei allen übrigen Benzolderivaten von Statten.

Um Derivate des Hydrochinons zu erhalten, geht man am Besten von den methylirten oder acetylirten Verbindungen aus.

Bemerkenswerth sind die Eigenschaften des Tetrachlorchinons, Chloranil genannt, welches 2 seiner Chloratome mit Leichtigkeit gegen 2 Hydroxyle oder gegen den Ammoniakrest austauschen kann. Durch Einwirkung von Alkalien erhält man aus Chloranil die Chloranilsäure in Form des Kali-Salzes, bei Behandeln mit Ammoniak je nach Eintritt von 1 oder 2 Ammoniakresten das Ammonsalz der Chloranilaminsäure oder das Chloranilamid.

$$C_6 \begin{matrix} NH_2 \\ ONH_4 \\ Cl_2 \end{matrix} O_2 \qquad C_6 \begin{matrix} (NH_2)_2 \\ Cl_2 \end{matrix} O_2$$

In nahem Zusammenhang mit dem Chloranil steht ein Körper, der durch Einwirkung saurer schwefligsaurer Alkalien auf Chloranil sich bildet. Es ist dies das Kalisalz der Thiochronsäure

$$C_6 \begin{cases} OH \\ O\,SO_3\,H \\ (SO_3\,H)_4 \end{cases}$$

welche als Tetrasulfoderivat, einer Hydrochinonschwefelsäure, aufgefasst werden kann.

Lässt man Kalilauge auf die Thiochronsäure einwirken, so tauscht sie zwei Sulfogruppen gegen ebenso viele Hydroxyle aus; es entsteht die Euthiochronsäure von Hesse [1], eine Dioxychinondisulfosäure, von der Formel:

$$C_6\,(OH)_2\,(SO_3\,H)_2\,O_2.$$

Dieselbe Säure ist auch aus Dichlorhydrochinondisulfosäure erhalten worden. Durch Reduction erhält man aus ihr die Tetraoxybenzoldisulfosäure oder Hydroeuthiochronsäure

$$C_6 \begin{cases} (OH)_4 \\ (SO_3\,H)_2 \end{cases}$$

Von dieser Euthiochronsäure ausgehend, versuchte Goll [2] im Laboratorium Strecker's zu höher hydroxylirten Benzolderivaten zu gelangen, indem er besonders die Darstellung von Hexaoxybenzol im Auge hatte. Goll erhitzte zu diesem Zwecke die Säure mit festem Aetzkali, erhielt indessen aus der Schmelze an Stelle von Hexaoxybenzol Oxalsäure, während in den Mutterlaugen ein leicht löslicher Körper zurückblieb, der sich an der Luft braun färbte und vergeblich zu kristallisiren versucht wurde.

Durch Erhitzen von salzsaurem Amidodiimidoresorcin mit Salzsäure stellten Merz und Zetter [3] das Trioxychinon

$$C_6\,H\,(OH)_3\,O_2$$ dar.

Doch war es bis jetzt nicht gelungen, mehr als drei Hydroxylgruppen in das Chinon einzuführen.

---

[1]) Annalen der Chemie, 114, 318.

[2]) Inaugural-Dissertation, Biberach 1868.

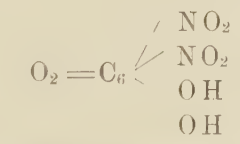
[3]) Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft, 12, 2040.

Nietzki beschäftigte sich schon lange mit dem Gedanken, von dem Hydrochinon aus zu höher hydroxylirten Benzolen zu gelangen. Der Weg, den er einschlug, war ein schon öfters bei andern Körpern mit Erfolg versuchter. Seine Versuche stellte er an in der Hoffnung, durch Einführen von Nitrogruppen in das Hydrochinon, Reduction derselben zu Amidogruppen, diese letzteren durch Hydroxyle ersetzen zu können. Die von ihm dargestellten Derivate des Diaethyl- und Diacetylhydrochinons führten in dieser Richtung nicht zum gewünschten Ziel.

Mehr Aussicht auf Erfolg bot ein von ihm dargestellter Körper [1]), welcher als ein der Chloranilsäure analoges Dinitrodioxychinon aufgefasst werden muss.

Nietzki erhielt denselben durch Einleiten von salpetriger Säure in aetherische Hydrochinonlösung und bezeichnete ihn wegen seiner Analogie mit der Chloranilsäure als *Nitranilsäure*.

Ihrer Constiution nach besitzt die *Nitranilsäure* die Formel:



Sie gehört zu den wenigen bis jetzt bekannten sechsfach substituirten Benzolverbindungen, welche frei von Sulfogruppen und Halogenen sind. Einiges Interesse bietet sie desshalb, weil die in ihr auftretenden Nitrogruppen viel reactionsfähiger als die Chlor- und Bromatome der Chlor- und Bromanilsäure sind.

---

[1]) Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft, 10, 2147.

Bekanntlich ist es nicht gelungen, die Chlor- und Bromatome der betreffenden Säuren ohne Zerstörung des Molecüls zu eliminiren, dagegen lassen sich Nitrogruppen für gewöhnlich einer Umwandlung in Amidoprodukte und Hydroxylverbindungen ohne Zersetzung der Substanz unterziehen.

Als Ausgangsmaterial zu der nachfolgenden Arbeit bedienten wir uns nun der erwähnten *Nitranilsäure*, deren Darstellungsweise Nietzki durch eine Reihe vorausgegangener Versuche wesentlich vervollkommnet hatte.

Bei directer Einwirkung von Salpetersäure auf Chinon oder Hydrochinon, fand Nietzki[1]), dass Chinon sich vollständig und unverändert, selbst in der stärksten Salpetersäure löst, während Hydrochinon unter Bildung von Blausäure und Oxalsäure vollständig sich zersetzt. Aehnliche Produkte bilden sich beim Erwärmen des in Salpetersäure gelösten Chinon's. Die Bildung von Nitroprodukten gelang demnach auf diesem Wege nicht.

In grösseren Mengen beobachtete Nietzki die Bildungsweise der *Nitranilsäure* beim Eintragen von Dinitrohydrochinon in ein gekühltes Gemisch von Salpetersäure und Eisessig.

Sehr leicht gelingt die Reaction, wenn man die beiden Hydroxylwasserstoffe durch Säureradikale ersetzt. Nietzki[2]) war es wieder, der Versuche in dieser Richtung angestellt hatte, die zu günstigen Resultaten führten. Er ging vom

---

[1]) Berichte der Deutschen chem. Gesellschaft X, 2149, Annalen der Chemie 215, 2092.

[2]) Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft 15, 2093.

Diacetylhydrochinon $C_6H_4(O.COCH_3)_2$ aus, welches sich leicht aus Hydrochinon und Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid bildet. Beim Nitriren dieses Diacetylhydrochinon führte er die Operation in der Weise aus, dass er Salpeterschwefelsäure an Stelle von rauchender Salpetersäure anwandte, da die letztere das Diacetylhydrochinon nur zum Theil in ein Nitroproduct überführte.

Dieses Verfahren haben wir nun im Laufe unserer gemeinschaftlichen Arbeiten in mehreren Punkten modificirt und sind auf diese Weise zu sehr günstigen Resultaten in Betreff der Ausbeuten gelangt.

Das Verfahren, das wir einschlugen, war folgendes:

Unter Einhaltung einer Temperatur, die 15° C. nicht übersteigen darf, wurden 1 Theil Diacetylhydrochinon in fein pulverisirtem Zustande, um die Bildung von Klumpen zu verhüten, in $4^1/_2$ Theilen rauchende Salpetersäure vom spezifischen Gewichte 1,5 vorsichtig unter öfterem Umschütteln eingetragen. Nach vollständiger Lösung in der rauchenden Säure wird das Gemisch in einer Kältemischung auf — 8° C abgekühlt und mit 8 Theilen gleichfalls auf — 8° C. gekühlter concentrirter Schwefelsäure versetzt. Beim Eintragen der Schwefelsäure muss man höchst vorsichtig zu Werke gehen, da dieselbe, trotz der starken Abkühlung, eine beträchtliche Temperatursteigerung verursacht und die Temperatur — 3° C nicht überschritten werden darf. Auch hier muss man tüchtig umschütteln, damit die Schwefelsäure nicht in grösserer Menge in Reaction geräth.

Man lässt nun das Produkt, welches nach dem Einführen der Schwefelsäure eine helle, braungelbe Farbe angenommen, noch mehrere Stunden in dem Kältegemisch stehen, wobei man Sorge tragen muss, dass der Nullpunkt auch hier nicht überschritten wird.

Bei genauer Befolgung dieser Vorschrift und Einhalten der angegebenen Verhältnisse scheidet sich die *Nitranilsäure* in Gestalt kleiner gelber Nadeln aus, welche auch beim Vermischen des Produktes mit 12—15 Theilen zerkleinerten Eises unverändert bleiben.

Die in reinem Wasser leicht lösliche *Nitranilsäure* ist in dem entstehenden Säuregemisch fast unlöslich und lässt sich durch Abfiltriren auf einem Faltenfilter von diesem zum grossen Theil trennen.

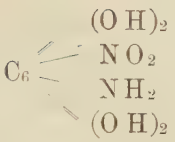
Ein Theil der *Nitranilsäure* erleidet zwar hierbei eine Zersetzung, besonders bei langsamerem Arbeiten und bei warmer Witterung, doch wird durch dieses Verfahren des Abfiltrirens das Uebersättigen der grossen Menge Säure mit Alkali vermieden.

Durch Eintragen der auf dem Filter zurückgebliebenen Säure in Kalilauge scheidet sich sofort das schwerlösliche Kalisalz aus, welches dann nochmals aus Wasser unter Zusatz von etwas Kalilauge umkrystallisirt wurde.

Die Ausbeute an nitranilsaurem Kali beim Einhalten dieser Bedingungen betrug 100% des zur Operation verwandten Diacetylhydrochinons.

Um zu Reductionsproducten der *Nitranilsäure* zu gelangen, hatte Nietzki[1]) schon früher Zinnchlorür und Salzsäure auf nitranilsaures Kali einwirken lassen. Er war durch diese Reaction zu einem Körper gelangt, dem er den Namen *Nitroamido-tetraoxybenzol* gab. Demnach ist der Körper ein partielles Reductionsproduct der *Nitranilsäure* von der Formel:

[1]) Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft, 14, 2092.



Wir sehen aus dieser Constitutionsformel, dass nicht nur eine Nitrogruppe, sondern auch die beiden Chinon-Sauerstoffe eine Reduction erfahren haben.

Bei unseren Versuchen wählten wir folgende Verhältnisse:

Ein Theil *nitranilsaures* Kali wurde mit einer Lösung von 3 Theilen Zinnchlorür in 10 Theilen concentrirter Salzsäure und der gleichen Menge Wasser versetzt. Sofort tritt eine braunrothe Färbung auf, das *nitranilsaure* Kali geht in Lösung und nach kurzer Zeit erstarrt die Lösung zu einem Krystallbrei von langen braunvioletten Nadeln. Die Mutterlauge wird von den Krystallen abgesaugt und dieselben mit etwas Wasser abgewaschen.

Die Ausbeute ist eine gute zu nennen, da sie der theoretischen ziemlich nahe kommt.

Behandelt man dieses *Nitroamidotetraoxybenzol* unter vorsichtigem Erwärmen auf dem Wasserbade mit Kalilauge, so löst es sich mit schwarzer Farbe. Aus dieser Lösung scheiden sich bei genügender Concentration schwarze Kristalle eines Kaliumsalzes aus. Da bei dieser Operation immer der Geruch nach Ammoniak auftrat und daher augenscheinlich ein Theil der Substanz Zersetzung erleiden musste, so versuchten wir durch Behandeln mit Kaliumcarbonat unter vorsichtigem Anwärmen zu demselben Produkte zu kommen. In ausgiebiger Weise gelang es uns auch, dieses Salz auf dem letzteren Wege zu erhalten. Die resultirenden Nadeln zeigen schönen Kupferglanz und besitzen gewisse Aehnlichkeit mit Kaliumpermanganat.

In Wasser lösen sich die Nadeln mit schwarzbrauner Farbe; Alkohol fällt dieselben aus Wasser wieder aus. Ebenso verhalten sich die Alkalien und kohlensaures Kali. Durch Säuren, besonders aber durch Salzsäure wird die concentrirte Lösung des Körpers zuerst gelb gefärbt und nach einiger Zeit kristallisiren kleine orangerothe Prismen aus der Lösung aus.

Der aus dem zu wiederholten Malen umkristallisirten schwarzen Kalisalz dargestellte Körper war vollkommen analysenrein.

Die Substanz erwies sich als das saure Kalisalz eines *Nitroamidodioxychinons,* welchem die Formel

$$C_6 - NO_2 - NH_2 - OK - OH = O_2$$

zukommt. Man kann sich dasselbe entstanden denken, wenn man annimmt, dass sich das Nitro-amido-tetraoxybenzol unter Verlust zweier Wasserstoffatome durch die Einwirkung des Sauerstoffs der Luft in der alkalischen Lösung oxydirt.

Durch Reductionsmittel verwandelt sich der Körper wieder in das *Nitroamidotetraoxybenzol.* Er besitzt die Eigenschaft, leicht zu verpuffen, wesshalb er für die Analyse mit Bleichromat innig gemengt wurde.

Die Elementaranalyse dieses rothen Kalisalzes führte zu der oben angegebenen Formel und ergab folgende Zahlen:

0,3371 gr. Substanz lieferten 0,3742 gr. Kohlendioxyd und 0,0432 gr. Wasser.

	Berechnet:	Gefunden:
Kohlenstoff	30,25 %	30,27 %.
Wasserstoff	1,27 %	1,42 %.

Die Kaliumbestimmung führte zu folgendem Resultate: Angewandt wurden 0,2822 gr., welche 0,1020 gr. schwefelsaures Kali lieferten.

	Berechnet:	Gefunden:
Kalium	16,38 %	16,20 %.

Der Stickstoffgehalt wurde etwas zu hoch gefunden, weil der Körper Stickoxyd entwickelt hatte.

0,3229 gr. Substanz ergaben ein Volum von 36,7 cbcm. Gas bei einem Barometerstand von 741 mm. und einer Temperatur von 19° C.

	Berechnet:	Gefunden:
Stickstoff	11,76 %	12,9 %.

Da nun überschüssig zugesetzte Kalilauge das in Wasser gelöste rothe Salz wieder in das oben beschriebene schwarze Kalisalz überführt, so ergibt sich daraus, dass das schwarze Kalisalz, das secundäre Salz des *Nitroamidodioxychinons* sein muss.

Die Kaliumbestimmung bestätigte diese Annahme und der Körper besitzt demnach die Zusammensetzung:

$$C_6 — N O_2 — N H_2 — (O K)_2 = O_2.$$

Angewandt wurden 0,2895 gr. Substanz und ergaben 0,1815 gr. $K_2 S O_4$.

	Berechnet:	Gefunden:
Kalium	28,26 %	28,25 %.

Suspendirt man das *Nitroamidotetraoxybenzol* in verdünnter Salzsäure und fügt Natriumnitrit hinzu, so lösen sich die violetten Krystalle sofort zu einer gelben Flüssigkeit, aus welcher sich unter gewöhnlichen Umständen kein fester Körper abscheidet.

Rührt man jedoch die Kristalle mit wenig verdünnter Salzsäure zu einem Brei an und fügt unter Abkühlung mög-

lichst concentrirte Natriumnitritlösung tropfenweise zu, so entsteht zunächst unter reichlicher Stickoxydentwicklung ebenfalls eine gelbe, klare Lösung, welche nach einiger Zeit in reichlicher Menge lange, goldgelbe Nadeln ausscheidet.

Der entstandene Körper löst sich verhältnissmässig leicht in Wasser; durch Alkoholzusatz wird er aus der wässrigen Lösung wieder gefällt. Mit Bromwasser behandelt, zersetzt er sich und hinterlässt einen Geruch, der sehr an Brompikrin erinnert. Mit kohlensaurem Kali in der Wärme versetzt, färbt er sich anfänglich dunkelgrün, erleidet aber dabei eine Zersetzung. Ebenso tritt beim Kochen mit Wasser starke Gasentwicklung auf und der Körper zersetzt sich. Eine Temperatur von 50° C. vermag die Substanz indessen auszuhalten und kann unter dieser Bedingung aus Wasser umkristallisirt werden.

Sie besitzt die Eigenschaft, beim Erhitzen mit grosser Heftigkeit ähnlich dem chromsauren Diazobenzol zu explodiren.

Die Eigenschaften des Körpers sind somit die einer Diazoverbindung. Im Gegensatz zu den meisten Diazokörpern stehen jedoch ihre stark sauren Eigenschaften. Trotz des grossen Ueberschusses an Säure hatte sich ein Natriumsalz gebildet. Die Analysen der im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Substanz ergab die folgende Zusammensetzung:

$$C_6 H_4 Na N_3 O_8$$

Es lieferten 0,2088 gr. Substanz 0,2051 gr. Kohlensäure und 0,0327 gr. Wasser.

Ferner ergaben 0,2059 gr. Substanz 0,2026 gr. Kohlensäure und 0,0338 gr. Wasser.

Berechnet:	Gefunden:	
	I.	II.
Kohlenstoff 26,76 %	26,78 %	26,82 %
Wasserstoff 1,48 %	1,74 %	1,82 %

Die Natriumbestimmungen führten zu folgendem Resultate:

Bei 0,2427 gr. Substanz ergaben sich 0,0640 gr. schwefelsaures Natron; bei 0,2545 gr. Substanz 0,0700 schwefelsaures Natron.

Berechnet:	Gefunden:	
	I.	II.
Natrium 8,54%	8,59%	8,91%

Bei der Stickstoffbestimmung lieferten 0,3001 gr. Substanz ein Volum von 39,2 cbcm. Gas bei einem Barometerstand von 749 mm. und einer Temperatur von 12° C.

Berechnet:	Gefunden:
Stickstoff 15,61%	15,63%

Die Annahme einer Diazogruppe wurde durch die Vermehrung des Stickstoffgehaltes um ein Atom bestätigt. Die bei Darstellung der Substanz reichlich auftretende Stickoxydentwicklung, sowie das durch die Analysen gefundene Verhältniss zwischen Sauerstoff und Wasserstoff liessen vermuthen, dass hier die salpetrige Säure oxydirend auf zwei der Hydroxylgruppen eingewirkt und daher Oxydation zu Chinonsauerstoffen stattgefunden hatte.

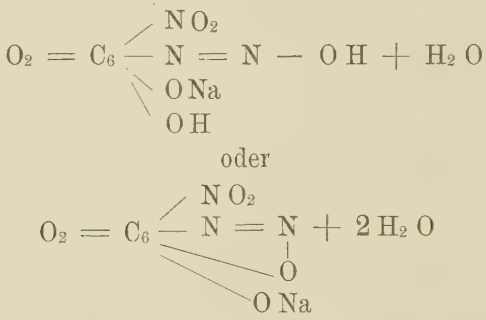
Diese Annahme bestätigte sich durch die Beobachtung, dass sich der Körper gleichfalls beim Eintragen von *Nitroamido-tetraoxybenzol* in gekühlte, mässig verdünnte Salpetersäure bildet. Diese neue Darstellungsweise führt bei Anwendung von wenig Säure zu der schön citronengelben, freien Diazoverbindung, welche aber höchst wenig beständig ist, daher durch theilweises Sättigen mit Natriumcarbonat in das beschriebene gelbe Natriumsalz verwandelt wurde.

Bei dieser Operation findet offenbar zunächst eine Oxydation der Hydroxylgruppen zu Chinonsauerstoffen statt, während in zweiter Phase die aus der Salpetersäure durch

Reduction frei werdende salpetrige Säure die Amidogruppe in die Diazogruppe verwandelt hatte.

Ohne Zweifel ist dieser Körper demnach das saure Natriumsalz eines *Diazonitrodioxychinons*, welches nach den Ergebnissen der Analyse wie die meisten Diazokörper Kristallwasser enthält. In Folge dieses Wassergehaltes ist es schwierig zu entscheiden, ob hier die Diazogruppe an Hydroxyl gebunden oder ob zwischen derselben und einer Hydroxylgruppe eine Anhydridbildung stattgefunden hat, wie diese bei Diazocarbonsäuren und Diazosulfosäuren zu geschehen pflegt.

Es können daher mit gleichem Rechte die beiden folgenden Constitutionsformeln aufgestellt werden:



oder

Wurde an Stelle von Natriumnitrit bei Darstellung des Körpers Kaliumnitrit angewendet, so entstand das entsprechende Kaliumsalz. Seine Eigenschaften sind denen des Natriumsalzes ähnlich. Es unterscheidet sich von letzterem durch etwas schwerere Löslichkeit und fällt in mehr compacten, röthlichgelb gefärbten Nadeln aus. Ausserdem ist es viel explosiver als das Natriumsalz.

Aeusserste Explosivität zeigte das Silbersalz, welches sich in Gestalt gelber Blättchen beim Versetzen der concentrirten Lösung des Natriumsalzes mit Silbernitrat abschied.

Durch Druck oder Schlag explodirt dieses Silbersalz noch heftiger als Knallsilber.

Wie oben schon angedeutet, ist es uns nicht gelungen durch Kochen mit Wasser zu einem charakterisirten Produkte zu gelangen.

Aus dem beschriebenen partiellen Reductionsprodukt der *Nitranilsäure* konnte man nun durch weitere Einwirkung reducirender Agentien zu einem Körper mit 2 Amidogruppen an Stelle der Nitrogruppen gelangen.

Erwärmt man das *Nitro-amido-tetraoxybenzol* mit Zinnchlorür und Salzsäure und setzt überschüssiges Zinn hinzu, so lösen sich bei einigem Erwärmen die Kristalle zu einer nahezu farblosen Flüssigkeit auf. Durch Schwefelwasserstoff von Zinn befreit und in einem Strom desselben Gases eingedampft, scheiden sich bei genügender Concentration auf Zusatz von Salzsäure lange farblose Nadeln aus.

Das lästige Ausfällen des Zinns suchten wir zu vermeiden, da wir zu den später zu beschreibenden Versuchen grössere Quantitäten des Körpers benöthigten.

Wir erreichten dies leicht durch folgendes, viel weniger umständliche Verfahren:

Nitranilsaures Kali wurde wie bei Darstellung des *Nitro-amido-tetraoxybenzols* mit den bekannten Reagenzien unter Beibehaltung derselben Verhältnisse behandelt. Sobald sich der Kristallbrei der letzteren Substanz ausgeschieden hat, erwärmt man zeitweise unter Zusatz von Zink, bis sich die Kristalle zu der farblosen Flüssigkeit gelöst haben. Von dem ausgeschiedenen Zinn wird die Flüssigkeit abfiltrirt und mittelst concentrirter Salzsäure das Chlorhydrat gefällt.

Besser eignet sich die Verwendung von Salzsäuregas an Stelle der Salzsäure, da hierdurch das Chlorhydrat viel vollständiger ausfällt, ausserdem auch eine Volumvergrösserung der Flüssigkeit vermieden wird.

Durch Umkristallisiren des Salzes aus Wasser wurden aus der heissen Lösung bei Zusatz von etwas Salzsäure völlig farblose Nadeln von der Länge eines Centimeters erzielt.

Was die Ausbeute betrifft, so betrug dieselbe etwa 80—90% der theoretischen.

Das Salz verliert bei 100° etwas Salzsäure und färbt sich röthlich. Es wurde für die Analyse über Schwefelsäure und Aetzkalk getrocknet:

Die Elementaranalyse führte zur Formel:

$$C_6 (OH)_4 (NH_2 HCl)_2$$

Der Körper ist somit das erwartete salzsaure Diamidotetraoxybenzol.

0,3570 gr. Substanz lieferten 0,3845 gr. Kohlendioxyd und 0,1386 gr. Wasser.

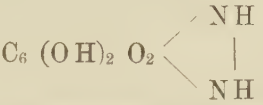
	Berechnet:	Gefunden:
Kohlenstoff	29,38 %	29,37 %
Wasserstoff	4,08 %	4,31 %

Eine Chlorbestimmung des Salzes gab folgendes Resultat: 0,5045 gr. Substanz ergaben 0,5875 gr. Chlorsilber.

	Berechnet:	Gefunden:
Chlor	28,97 %	28,79 %

Die freie Base lässt sich nicht abscheiden, da sie sich, in Freiheit gesetzt, sofort unter Braunfärbung oxydirt. Oxydationsmittel wie Eisenchlorid, Platinchlorid, Nitrit, scheiden aus der Lösung des Salzes fast augenblicklich einen grünschillernden, fast schwarzgefärbten, kristallinischen Niederschlag ab.

Der entstandene Körper ist das von Nietzki [1]) schon früher beschriebene Diimidodioxychinon.



welches er, ohne das *Diamidotetraoxybenzol* isolirt zu haben, aus der farbenlosen Lösung mittelst Eisenchlorid unter Vermeidung eines zu starken Zusatzes von Säure ausfällte.

Kocht man das Chlorhydrat unter Zusatz von entwässertem Natriumacetat mit überschüssigem Essigsäureanhydrid, so entsteht nach genügender Einwirkung ein farbloser krystallinischer Körper, der in den meisten Lösungsmitteln schwer löslich ist. Nur schwierig löst er sich in Eisessig und krystallisirt daraus beim Erkalten in der Gestalt von farblosen kleinen Täfelchen.

Der Körper schmilzt bei etwa 240° unter theilweiser Zersetzung.

Die Analyse zeigte, dass sechs Acetylgruppen an die Stelle von 6 Wasserstoffatomen getreten waren. Die Zusammensetzung entsprach demnach der Formel:

$$C_6 . (NH . COCH_3)_2 . (O . COCH_3)_4$$

0,1875 gr. Substanz lieferten 0,3523 gr. Kohlendioxyd und 0,077 gr. Wasser.

	Berechnet:	Gefunden:
Kohlenstoff	50,95 %	51,24 %.
Wasserstoff	4,81 %	4,56 %.

Ferner gaben:

0,1938 gr. Substanz bei einem Barometerstand von 731 mm. und der Temperatur von 20° C. ein Volum von 11,4 cbcm. Stickstoff.

---

[1]) Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft, 16, 2095.

	Berechnet:	Gefunden:
Stickstoff	6,60 %	6,61 %.

Kocht man dieses Acetylderivat mit concentrirter Salzsäure, so werden, wie es scheint, die in den Amidogruppen befindlichen Acetylgruppen abgespalten. Es resultirt eine Base, die durch Oxydationsmittel leicht in ein braunes, schön kristallisirendes *Diimid* übergeführt werden kann, welches indessen bis jetzt nicht näher untersucht wurde.

Wir stellten nun Versuche an, das *Diamidotetraoxybenzol* in eine Diazoverbindung überzuführen, indem wir die saure Lösung des salzsauren Salzes mit Natriumnitrit versetzten, machten indessen die Erfahrung, dass die salpetrige Säure nur oxydirend eingewirkt hatte und so die Bildung des erwähnten schwarzen *Diimids* verursachte.

In der Hoffnung, eine Diazoverbindung in ähnlicher Weise, wie dies bei dem *Nitroamidotetraoxybenzol* gelungen war, zu erhalten, liessen wir Salpetersäure auf das Chlorhydrat einwirken. Verdünnte Säure wirkte wie das Nitrit ebenfalls nur oxydirend, wurde jedoch mässig concentrirte Salpetersäure angewendet, so lösten sich die zunächst entstehenden schwarzen Kristalle des Diimids unter lebhafter Stickoxydentwicklung und nach fortgesetztem Eintragen schied sich ein farbloser kristallinischer Körper aus. Es empfiehlt sich nach Einleitung der Reaction mit Eis zu kühlen.

Reichliche Abscheidung der Substanz bewirkt man durch Zusatz von Wasser, vollkommener ist sie bei Zusatz von Aetheralkohol. Die Substanz ist in kaltem Wasser so gut wie gar nicht löslich. Bei gelindem Erwärmen löst sie sich

in verdünnter Salpetersäure und kann daraus beim Erkalten unverändert in farblosen, mikroskopischen Nadeln erhalten werden, wenn eine Temperatur von 50° C. nicht überschritten wurde.

Der Körper wurde im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet. Er veränderte sein Gewicht ganz unmerklich, als er im Vaccuum auf 50—60° C. erhitzt wurde. Mit Wasser auf etwa 90° C. erwärmt, zersetzt er sich unter reichlicher Gasentwicklung und es entsteht eine klare, braungelbe Lösung. Da dieses Verhalten dem eines Diazokörpers vollständig ähnlich ist, so schritten wir zur Analyse, erhielten jedoch zu unserer grossen Verwunderung bei der volumetrischen Stickstoffbestimmung nur einen Kubikcentimeter Gas. Auch eine zweite Analyse führte zu ähnlichem Resultat. Der Körper war somit frei von Stickstoff. Die Verbrennungen, die theils mit Sauerstoff im Schiffchen, theils mit Bleichromat ausgeführt wurden, ergaben einen für ein Benzolderivat auffallend niedrigen Kohlenstoffgehalt und führten zu der etwas sonderbaren Formel: $C_6 H_{16} O_{14}$.

Berechnet:	Gefunden:			
	I.	II.	III.	IV.
Kohlenstoff 23,07 %	23,27	23,13	23,15	22,88 %
Wasserstoff 5,12 %	5,42	5,15	5,63	5,27 %

I.

0,233 gr. Substanz lieferten 0,1990 gr. Kohlensäure und 0,1192 gr. Wasser.

II.

0,2440 gr. Substanz gaben 0,2070 gr. Kohlendioxyd und 0,1133 gr. Wasser.

III.

0,2726 gr. Substanz gaben 0,2314 gr. Kohlensäure und 0,1382 gr. Wasser.

IV.

0,2502 gr. Substanz gaben 0,210 gr. Kohlensäure und 0,1187 gr. Wasser.

Bei etwa 95° C. schmilzt die Substanz und giebt unter Aufschäumen Wasser und Kohlensäure ab. Der Rückstand wird nach völligem Austreiben des Wassers fest und löst sich alsdann sehr leicht in Wasser zu einer rothbraunen Flüssigkeit. Um eine einigermassen quantitative Bestimmung der Spaltungsprodukte zu erzielen, erhitzten wir die Substanz im Schwefelsäurebad und legten die entsprechenden Apparate vor.

Die Menge des entweichenden Wassers betrug circa 34%, die der Kohlensäure etwa 10% der angewandten Substanz.

Aus Jodwasserstoff scheidet der Körper Jod ab, scheint demnach sich leicht zu reduziren.

Für die Darstellung des Körpers hatten wir folgendes Verfahren gewählt:

1 Theil salzsaures *Diamidotetraoxybenzol* wurde in kleinen Quantitäten in 3 Theile mit Eiswasser gekühlter Salpetersäure von 1,40 spezifisches Gewicht eingetragen. Es tritt wie oben erwähnt starke Entwicklung von Stickoxyd ein und es scheidet sich nach fortgesetztem Eintragen der Körper theilweise schon aus. Die Flüssigkeit wird ungefähr mit dem gleichen Volum Wasser versetzt, wobei sich dieselbe auf 35—40° erwärmt. Eine vollständige Abscheidung der Substanz erreicht man durch Zusatz von Aetheralkohol. Man wäscht dieselbe zunächst mit kaltem Wasser und zum Schluss mit Alkohol und Aether.

10 Gramm des salzsauren *Diamidotetraoxybenzols* geben 6—7 Gramm des Körpers.

Die für die Analysen verwandte Substanz war aus verdünnter Salpetersäure bei einer Temperatur von 50° C. umkristallisirt worden.

Auch aus *Diimidodioxychinon* konnte sie durch Einwirkung von Salpetersäure erhalten werden.

Bei allen diesen Darstellungsweisen bildet der Körper ein völlig luftbeständiges, spezifisch ziemlich schweres Pulver, welches sich unter dem Mikroskop in kleine, aber gut ausgebildete weisse Nädelchen auflösen lässt.

Reduktionsmittel wirkten auf den Körper ein. Trägt man denselben in eine Zinnchlorürlösung, die stark mit Salzsäure versetzt ist, so entsteht im ersten Augenblick eine gelbrothe Färbung, welche jedoch nach einiger Zeit wieder verschwindet. Nach fortgesetztem Eintragen scheiden sich feine grauweisse Nadeln ab, welche sich verhältnissmässig leicht in heissem Wasser lösen. Schwieriger lösen sie sich in kaltem Wasser und färben die Flüssigkeit, sobald nicht einiges Zinnchlorür zugesetzt wird, röthlich und schliesslich violett.

Aus wässeriger Lösung wird der Körper durch Salzsäure leicht abgeschieden und wir benutzten diese Eigenschaft zu seiner Reinigung. Man versetzt zur Verhinderung von Oxydation die wässerige Lösung mit etwas Zinnchlorür und sättigt sie mit gasförmiger Salzsäure. Nach dem Erkalten scheiden sich lange Nadeln aus, die abgesaugt und durch Nachwaschen mit concentrirter Salzsäure von anhaftender Mutterlauge befreit wurden.

Der Körper ist in den meisten Lösungsmitteln, wie Alkohol, Aether und Benzol nur sehr schwierig löslich. Die Flüssigkeiten nehmen alle an der Luft sehr bald eine rothviolette Farbe an. Brunnenwasser wird durch kleine Mengen schon intensiv roth gefärbt.

Der Körper besitzt die Eigenschaft, nicht zu schmelzen. Auf 200° erhitzt, färbt er sich dunkelgrau und scheint Zersetzung zu erleiden. In lufttrockenem Zustande lässt er sich ohne merkliche Veränderung bei 100° trocknen. Er besitzt ferner eine grosse Fähigkeit zu reduziren. Silbernitrat wird schon in der Kälte sofort reduzirt. Eisenchlorid färbt die Lösung vorübergehend violett. Concentrirte Salpetersäure wirkt oxydirend ein und verwandelt die Substanz unter Stickoxydentwicklung in den oben beschriebenen Körper $C_6 H_{16} O_{11}$.

In alkalischer Lösung oxydirt sich der Körper an der Luft sehr schnell. Die dadurch entstehenden Körper werden weiter unten einer nähern Beschreibung unterzogen werden.

Bis jetzt ist es uns nicht gelungen, den Körper völlig farblos zu erhalten, die entstehenden Kristalle nehmen äusserst rasch einen Stich in's Graue an.

Die Analyse führte zu der höchst einfachen atomistischen Formel C H O, es fragte sich nur, welches Multiplum dieser Formel die wahre Zusammensetzung ausdrücke. Die Entstehung des Körpers aus Benzolderivaten liess indessen vermuthen, dass derselbe das von so vielen Forschern vergeblich gesuchte Hexaoxybenzol $C_6 (OH)_6$ sei.

I.

0,2105 gr. Substanz lieferten 0,3207 gr. Kohlensäure und 0,0615 gr. Wasser.

II.

0,227 gr. Substanz lieferten 0,3412 gr. Kohlensäure und 0,0847 gr. Wasser.

III.

0,2597 gr. Substanz lieferten 0,3917 gr. Kohlensäure und 0,0847 gr. Wasser.

	Berechnet:	Gefunden:		
		I.	II.	III.
Kohlenstoff	41,37 %	41,54 %	40,99 %	41,13 %
Wasserstoff	3,45 %	3,20 %	4,27 %	3,62 %

Wir suchten nun zur Aufklärung der vermutheten Konstitution diesen Körper in bekannte Benzolderivate überzuführen. Zu diesem Zwecke erhitzten wir die Substanz mit Phosphorpentachlorid im geschlossenen Rohr, erhielten jedoch nicht das erwartete *Hexachlorbenzol*. Die Einwirkung geschah nur bei sehr hoher Temperatur und der Körper schien sich dabei vollständig zu zersetzen. Unter den Spaltungsprodukten glauben wir den Geruch von *Perchloraethan* bemerkt zu haben.

Durch dieses Fehlschlagen des Versuches war noch kein Beweis für die Unrichtigkeit unserer Annahme geliefert, zumal es Merz und Ruoff[1]) auch nicht gelungen war, aus Pyrogallol und mehreren anderen sauerstoffreichen Benzolderivaten *Perchlorbenzol* zu erhalten. Sie beobachteten ebenfalls bei ihren Versuchen das Auftreten von *Perchloræthan*.

Wir hofften nun auf anderem Wege den Beweis zu liefern, indem wir die Substanz einer Destillation mit Zinkstaub unterzogen. Sie wurde innig mit Zinkstaub gemischt und im Wasserstoffstrom erhitzt. Nach einiger Zeit destillirten einige Tropfen einer Flüssigkeit über, welche sich durch Ueberführen in Nitrobenzol und Anilin als Benzol zu erkennen gaben. Ausserdem hatten sich kleinere Mengen einer festen Substanz gebildet. Der eigenthümliche Geruch und annähernde Schmelzpunkt liessen in dem Körper *Diphenyl* erkennen.

Wenn durch diese Thatsache noch nicht vollkommen der unumstössliche Beweis für die Richtigkeit der Formel

[1]) Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft 9, 1483.

C_6 $(OH)_6$ geliefert ist, so glauben wir doch durch einige weiter unten ausgeführte Thatsachen, namentlich durch die Oxydationsprodukte unserer Substanz jeden Zweifel beseitigt zu haben.

Zunächst suchten wir sämmtlichen im Molekül enthaltenen Wasserstoff durch Radikale zu ersetzen. Ziemlich glatt liessen sich Acetylgruppen einführen, wenn man die Substanz mit Essigsäureanhydrid unter Zusatz von entwässertem essigsaurem Natron einige Zeit lang erhitzte.

Essigsäureanhydrid allein wirkt selbst bei längerem Kochen nur unvollständig ein. Mit Wasser verdünnt fällt das Acetylprodukt in Form eines in Wasser unlöslichen weissen Pulvers aus. In siedendem Eisessig ist es schwer lösslich, kristallisirt jedoch aus der Lösung in farblosen, kleinen, aber schön ausgebildeten Prismen, die dem rhombischen System anzugehören scheinen.

Der entstandene Körper ist in Alkohol, Aether und Benzol nahezu unlöslich. Auf 150° erhitzt, zeigte sich durch das Entweichen von Essigsäure, dass hier die Essigsäure die Rolle des Kristallwassers spielt. Die essigsäurehaltige Substanz schmilzt bei 203° C. und erstarrt nach dem Erkalten zu einer vollständig farblosen Kristallmasse.

Löste man die Kristalle wieder in Eisessig, so verwandeln sie sich in die ursprünglichen essigsäurehaltigen, ein Verhalten, das vollkommen beweist, dass hier nur eine Abspaltung von Essigsäure und nicht etwa eine Zersetzung der Substanz stattgefunden hatte.

Die Acetylgruppen lassen sich indessen nicht glatt abspalten. Gegen Säuren verhielt sich der Körper ziemlich indifferent. Alkalien bewirkten zwar Abspaltung der Acetylgruppe, die alkalischen Lösungen oxydirten sich jedoch in der unten angedeuteten Weise.

Die Analysen, welche mit der geschmolzenen Substanz ausgeführt wurden, führten zu der Formel des *Hexaacetylhexaoxybenzols*

$$C_6 . (O . CO . CH_3)_6$$

I.

0,1993 gr. Substanz lieferten 0,3696 gr. Kohlensäure und 0,0793 gr. Wasser.

II.

0,2704 gr. Substanz ergaben 0,5007 gr. Kohlensäure und 0,1037 gr. Wasser.

	Berechnet:	Gefunden:	
		I.	II.
Kohlenstoff	50,70 %	50,57 %	50,49 %
Wasserstoff	4,22 %	4,42 %	4,26 %

Die oben angedeutete Einwirkung von Alkalien auf das *Hexaoxybenzol* führte uns zu einer Reihe hochinteressanter Körper, mit deren Darstellung und Untersuchung verschiedene der hervorragendsten Forscher zu sehr verschiedenen Zeiten sich beschäftigt hatten. Die betreffenden Chemiker waren allerdings auf ganz anderem Wege zu diesen Körpern gelangt.

Ausgangsmaterial aller dieser Untersuchungen war die Verbindung des Kohlenoxyds mit Kalium, welche bei der Kaliumbereitung nach der Wöhler-Brunner'schen Methode als Nebenprodukt zu entstehen pflegt. — Als erste waren es Berzelius und Wöhler[1]), welche das Kohlenoxydkalium einer näheren Untersuchung unterzogen. Liebig[2]) beschäftigte sich

[1]) Poggendorf's Annalen 4, 31—34.

[2]) Annalen der Chemie 11, 182 und Poggendorf's Annalen 33, 90.

gleichfalls mit der Darstellung und den Eigenschaften des erwähnten Körpers. Arbeiten über den nämlichen Gegenstand sind von Gmelin[1]) im Jahre 1835 ausgeführt worden. Brodie[2]) kommt das Verdienst zu die quantitativen Verhältnisse bei der Bereitung des Kohlenoxydkaliums studirt zu haben. Ausserdem haben noch Heller, Werner, Will und Lerch Arbeiten über Kohlenoxydkalium und die daraus darstellbaren Körper veröffentlicht.

Das *Hexaoxybenzol* ging beim Behandeln mit Kalilauge an der Luft schliesslich in ein gelbes Kalisalz über, welches auch aus der Substanz von der Formel $C_6 H_{16} O_{14}$ durch Kochen mit Wasser und nachherigem Uebersättigen des Reactionsproduktes mit Kalilauge erhalten wurde. Dieses Kalisalz erwies sich als identisch mit dem als letztes Oxydationsprodukt aus dem Kohlenoxydkalium dargestellten *krokonsauren Kali*, welches Gmelin dargestellt und in seinem Handbuch der Chemie des Näheren beschrieben hat. Hierdurch auf die Produkte aus dem Kohlenoxydkalium aufmerksam gemacht, sahen wir uns veranlasst, eingehender das Studium der Literatur dieser Körper zu betreiben. Die im Jahre 1863 publicirten Untersuchungen von Lerch[3]) brachte uns auf die Vermuthung dass dieser Chemiker schon zu seiner Zeit unser *Hexaoxybenzol*, sowie eine Reihe weiter unten zu beschreibender Oxydationsprodukte desselben in Händen gehabt hat.

Wir haben im Laufe der Zeit Lerch's Versuche wiederholt und diese Vermuthungen bestätigt gefunden.

---

[1]) Poggendorf's Annalen 4, 35.

[2]) Annalen der Chemie 113, 358.

[3]) Sitzungsberichte der kais. kön. Academie der Wissenschaften, mathematisch-naturwissenschaftliche Abtheilung, Wien, 25, 2. Abtheilung und Annalen der Chemie 124, 20.

Wurde eine wässerige Lösung des *Hexaoxybenzol's* mit kohlensaurem Natron gesättigt, so absorbirte die Flüssigkeit, ähnlich einer alkalischen Pyrogallussäurelösung rasch den Sauerstoff der Luft. Zunächst an der Oberfläche schieden sich grüne, feine Nadeln ab und die Lösung nahm, sobald die Oxydation beendet, eine dunkelgelbe Farbe an. Bei längerem Einwirken von Luft verminderte sich die Quantität der ausgeschiedenen Kristalle, wesshalb diese nach kurzem Stehen abfiltrirt und durch Waschen mit Wasser von anhaftendem Natriumcarbonat befreit wurden.

Die Substanz kristallisirt in sternförmig gruppirten, fast schwarz gefärbten Kristallen, die einen grünlichen Metallglanz zeigten. In Wasser lösen sie sich ziemlich schwierig mit dunkelgelber Farbe, scheinen indessen dabei weitere Oxydation zu erleiden, da sie sich nicht unverändert daraus umkristallisiren lassen.

Die Analyse führte zu der Formel:

$C_6 H_2 Na_2 O_6$

	Berechnet:	Gefunden:		
		I.	II.	III.
Kohlenstoff	33,33 %	33,00 %	33,12 %	32,84 %
Wasserstoff	0,92 %	1,04 %	1,21 %	0,96 %
Natrium	21,29 %	21,36 %	20,92 %	21,14 %

I.

0,185 gr. Substanz lieferten 0,1859 gr. Kohlensäure, 0,0174 gr. Wasser und 0,0911 gr. kohlensaures Natron.

II.

0,1934 gr. Substanz lieferten 0,200 gr. Kohlensäure 0,0214 gr. Wasser und 0,0932 gr. kohlensaures Natron.

III.

0,2711 gr. Substanz lieferten 0,2817 gr. Kohlensäure, 0,0235 gr. Wasser und 0,1372 gr. kohlensaures Natron.

Das Material für die Analysen stammte von verschiedenen Operationen her.

Es ist somit dieses vorliegende Salz das secundäre Natriumsalz eines Körpers $C_6 H_4 O_6$. Vergleicht man seine Zusammensetzung mit der des *Hexaoxybenzol's,* so ergiebt sich, dass aus dem *Hexaoxybenzol* durch Oxydation 2 Wasserstoffatome entfernt wurden. Dieser Prozess ist der Bildung von *Nitroamidodioxychinon* aus dem *Nitroamidotetraoxybenzol* vollkommen analog, insoferne als dieser Körper auch in alkalischer Lösung durch Oxydation an der Luft entsteht.

Der Körper $C_6 H_4 O_6$ muss demnach als *Tetraoxychinon* von der Formel $C_6 (O H)_4 O_2$ aufgefasst werden. Dem obigen Natronsalz kommt die Constitutionsformel:

$$C_6 (Na O)_2 (O H)_2 O_2$$

zu.

Behandelt man dieses Natriumsalz mit überschüssiger verdünnter Salzsäure, so geht es mit braunvioletter Farbe in Lösung und beim Erkalten fällt das freie *Tetraoxychinon* in hübschen blauschwarzen Blättchen aus, welche beim durchfallenden Lichte gelb erscheinen.

Das *Tetraoxychinon* ist wie das *Hexaoxybenzol* nicht ohne Zersetzung schmelzbar. Es löst sich ziemlich leicht in Alkohol und in heissem Wasser, schwierig in kaltem Wasser sowie in Aether. Eine Lösung von kohlensaurem Natron verwandelt es in das beschriebene Natronsalz.

Aus der Lösung des Natronsalzes fällt bei Zusatz von Chlorbarium ein dunkelrother Niederschlag des entsprechenden Bariumsalzes aus. In Essigsäure ist es unlöslich, in Salzsäure nur schwierig löslich. Beim Trocknen nimmt es einen grünlichen Metallglanz an.

Die bei 100° C. getrocknete Substanz gab folgenden Bariumgehalt:

Berechnet:	Gefunden:
Barium 44,62 %	45,00 %.

0,198 gr. Substanz lieferten 0,1518 gr. schwefelsauren Baryt.

Beim Behandeln mit Salpetersäure geht das Natronsalz in den Körper $C_6 H_{16} O_{14}$ über. Bei der Reduktion mit Zinnchlorür entsteht aus ihm *Hexaoxybenzol.*

Wir versuchten nun das *Tetraoxychinon* durch partielle Reduktion aus dem Körper $C_6 H_{16} O_{14}$ darzustellen. Zu diesem Zwecke behandelten wir ihn mit wässeriger schwefliger Säure unter Erwärmen auf etwa 50° C. Es findet dabei keine Gasentwicklung statt und der Körper geht mit schwach gelber Farbe in Lösung. Bei Sättigung mit Sodalösung fallen prächtig violett schimmernde Nadeln eines Natronsalzes aus. Bei längerem Stehen besonders in verdünnten Lösungen gehen sie leicht in grüne Oktaeder über.

Das entstandene Natronsalz ist in Wasser ziemlich schwer löslich, jedoch etwas leichter als das *Tetraoxychinonnatrium.* In Alkohol und in Sodalösung ist es nahezu unlöslich. Um die Mutterlauge zu beseitigen, wurde es zunächst mit wenig Wasser, alsdann mit verdünntem und schliesslich mit concentrirtem Alkohol gewaschen. Der violette Glanz verwandelt sich beim Trocknen in einen grünen Metallglanz.

Das Salz erwies sich als wasserstofffrei und unterschied sich vom *Tetraoxychinonnatrium* durch einen Mindergehalt von 2 Atomen Wasserstoff. Dieser Mindergehalt lässt sich durch die Annahme erklären, dass zwei Hydroxylgruppen in dem *Tetraoxychinon* durch zwei Chinonsauerstoffe ersetzt

wurden. Es ist somit ein Körper entstanden, der zwei Paare von Chinonsauerstoffen in ein und demselben Kern enthält. Gestützt wird diese Annahme durch die Thatsache, dass sich das Natronsalz durch Reduction in *Hexaoxybenzol* verwandeln lässt.

Die Analysen ergaben die Zusammensetzung:

$C_6 Na_2 O_6$.

I.

0,2371 gr. Substanz ergab 0,2398 gr. Kohlensäure, 0,0066 gr. Wasser und 0,1165 gr. kohlensaures Natron.

II.

0,316 gr. Substanz ergab 0,3845 gr. Kohlensäure, 0,0019 gr. Wasser und 0,1584 gr. kohlensaures Natron.

III.

0,1317 gr. Substanz ergab 0,1628 gr. Kohlensäure, 0,0025 gr. Wasser und 0,0727 gr. kohlensaures Natron.

	Berechnet:	Gefunden:		
		I.	II.	III.
Kohlenstoff	33,64 %	33,20 %	33,18 %	33,71 %
Natrium	21,49 %	21,32 %	21,74 %	—
Wasserstoff	0,00 %	0,30 %	0,06 %	0,21 %

Die Substanz wurde ebenso wie das Tetraoxychinonnatrium im Schiffchen verbrannt und gleichzeitig durch Zurückwägen des verbleibenden kohlensauren Natrons der Natriumgehalt bestimmt. Zur Kontrolle wurde in einem Falle der Gesammtkohlenstoff des Salzes bestimmt. Zu diesem Zwecke wurde nach beendigter Verbrennung der zurückgewogene Inhalt des Schiffchens mit geschmolzenem chromsaurem Kali erhitzt.

Die Lösung des Natronsalzes scheidet, ähnlich wie das *Tetraoxychinonnatrium*, beim Versetzen mit Chlorbarium ein lebhaft zinnoberrothes, in verdünnter Salzsäure unlösliches

Bariumsalz aus. Selbst bei langem Auswaschen mit Wasser hält es erhebliche Mengen von Chlorbarium hartnäckig zurück. Es nimmt dabei eine immer prachtvollere Eosinfärbung an.

In analoger Weise wie das Natronsalz entsteht beim Behandeln des Körpers $C_6 H_{16} O_{14}$ mit schwefliger Säure und nachherigem Uebersättigem mit kohlensaurem Kali ein Kaliumsalz. Es kristallisirt in braunen blauschillernden Nadeln und löst sich wie das Natronsalz mit gelber Farbe. Durch Alkohol wird es mit ziegelrother Farbe ausgefällt.

Die Analyse ergab für den Körper die Formel:

$$C_6 (OK)_2 O_4.$$

0,2842 gr. Substanz gaben 0,3016 gr. Kohlensäure und 0,0127 gr. Wasser.

Berechnet:	Gefunden:
Kohlenstoff 29,26 %	28,91 %.
Wasserstoff 0,00 %	0,49 %.

Die Verbrennung wurde mit Bleichromat ausgeführt, wesshalb der Wasserstoffgehalt etwas hoch gefunden wurde.

Die Kaliumbestimmung ergab bei 0,1956 gr. Substanz 0,1383 gr. schwefelsaures Kali.

Berechnet:	Gefunden:
Kalium 31,70 %	31,69 %.

Versetzt man die wässerige Lösung des Natronsalzes mit salpetersaurem Silber, so entsteht ein unlösliches Silbersalz. Dieses ist rothviolett und kristallinisch, färbt sich jedoch nach kurzer Zeit schwarz und scheint unter Abscheidung von metallischem Silber Zersetzung zu erleiden.

Die Alkalisalze des soeben beschriebenen Körpers unterscheiden sich von denen des *Tetraoxychinons* durch grössere Löslichkeit in Wasser, durch ansehnlichere Grösse der Kristalle, vor Allem aber dadurch, dass sie beim Behandeln mit Salzsäure nicht die stahlblauen Kristalle des *Tetraoxychinons*

abscheiden. Verdünnte Salzsäure löst sie vielmehr zu einer farblosen Flüssigkeit, welche beim Verdunsten farblose, leicht lösliche Blättchen neben Chlorkalium abscheidet.

Wir versuchten den entstandenen Körper, welcher augenscheinlich die den obigen Salzen zu Grunde liegende freie Säure ist, durch genaues Zersetzen des Bariumsalzes mit verdünnter Schwefelsäure zu erhalten; es gelang uns jedoch nicht, denselben in zur Analyse genügender Quantität und Reinheit darzustellen. Die wässerige Lösung zersetzt sich, selbst wenn sie in luftleerem Raume eingedampft wurde. Sie färbte sich braun und schied eine reichliche Menge der bekannten *Tetraoxychinon*kristalle aus, während sich daneben ein brauner amorpher Körper bildete.

Die erwähnten leichtlöslichen Kristalle, welche wir nur beim schnellen Verdampfen auf dem Uhrglase erhalten konnten, stellen offenbar die freie Säure dar, da sie sich mit Alkalien wieder in die oben beschriebenen Salze verwandeln lässt.

Wie schon erwähnt, lässt sich der Körper $C_6 H_{16} O_{14}$ durch Oxydation aus dem *Hexaoxybenzol* darstellen, durch Reduktion wird letzteres daraus wieder zurückgebildet. Wir haben ferner gesehen, wie sich durch partielle Reduktion von $C_6 H_{16} O_{14}$ der Körper $C_6 (O H_2) O_4$ bildet. Da sich auch dieser Körper durch Reduktion in *Hexaoxybenzol* verwandeln lässt, so lag nun die Frage nahe, welcher Zusammenhang zwischen der Konstitution der betreffenden Verbindungen bestehe.

Das Verhältniss des Körpers $C_6 H_{16} O_{14}$ zu *Hexaoxybenzol* ist gewissermassen analog dem eines Chinons zu seinem Hydrochinon. Meistens pflegt nun bei der Oxydation eines

phenolartigen Körpers Abspaltung von Wasserstoff, bei der Reduktion einer Chinonverbindung Anlagerung von Wasserstoff stattzufinden. Da nun bei der Oxydation von *Hexaoxybenzol* $C_6 H_6 O_6$ zu $C_6 H_{16} O_{14}$ gleichzeitig Sauerstoff- und Wasserstoffaddition stattgefunden hat, so lässt sich dieser Vorgang kaum anders erklären, als dass diese Elemente hier nur in der Form von Kristallwasser hinzugetreten waren. Unter der Annahme, dass dem Hexaoxybenzol durch Oxydation Wasserstoff entzogen wird, wie dies bei allen bis jetzt bekannten hydrochinonartigen Körpern zu geschehen pflegt, lässt sich dieses Verhalten nur dann in eine Formel bringen, wenn man den gesammten Wasserstoffgehalt des Körpers auf Wasser berechnet. Dem Körper käme alsdann die Zusammensetzung

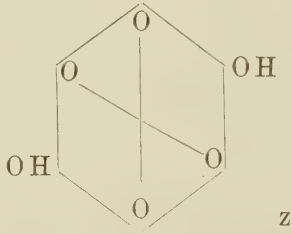
$$C_6 H_{16} O_{14} = C_6 O_6 + 8 H_2 O \quad \text{zu.}$$

Ein Körper $C_6 O_6$ würde sich zu dem Hexaoxybenzol verhalten, wie Chinon zu Hydrochinon. Nur müsste dann sämmtlichen Hydroxylgruppen die Fähigkeit zukommen, in Chinonsauerstoffe überzugehen.

Nach den vorliegenden Analogien ist es nicht unwahrscheinlich, dass alle Hydroxyle, welche zu einander in Parastellung stehen, zur Bildung einer Chinongruppe (O_2) befähigt sind. Da das *Hexaoxybenzol* drei solcher Hydroxylpaare enthält, so ist die Annahme nicht unwahrscheinlich, dass hier drei solcher Chinongruppen gebildet werden. Dem wasserfreien Körper würde demnach die Formel:

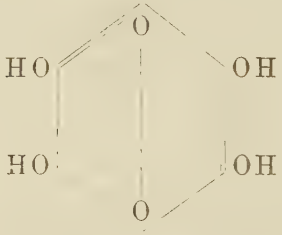
zukommen.

Diese Ansicht wird wesentlich durch die Bildung des Körpers $C_6(OH)_2O_4$ bei partieller Reduktion gestützt. Hier wird wieder die eine Chinongruppe (O_2) in zwei Hydroxylgruppen verwandelt. Der Substanz käme demnach die Konstitutionsformel:

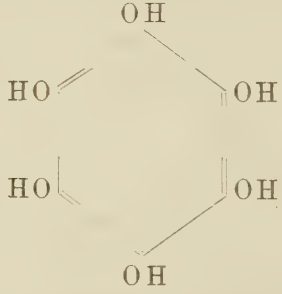


zu.

Die weitere Reduktion führt vermuthlich zu dem *Tetraoxychinon,*



welches wir auf diesem Wege indessen nicht erhalten konnten und schliesslich zum *Hexaoxybenzol*



Die Oxydation des *Hexaoxybenzols* lässt die Körper in umgekehrter Reihenfolge entstehen. Es entsteht zuerst das

Tetraoxychinon und daraus, wie wir weiter unten gezeigt haben, der Körper $C_6 (OH)_2 O_4$; bei energischer Oxydation die Substanz $C_6 O_6 + 8 H_2 O$.

Was nun die Nomenklatur der betreffenden Körperklassen anbelangt, so bereitete sie einige Schwierigkeiten, zumal die Namen *Di-* und *Trichinon* nicht mehr zulässig waren. Man kennt unter dem Namen Dichinone, Chinone des Diphenyl's und Dinaphtyl's, welche in zwei verschiedenen Kernen Chinongruppen enthalten. Wir haben desshalb vorgeschlagen, die Chinongruppe (O_2) analog dem Carboxyl und Hydroxyl als *»Chinoyl«* zu bezeichnen.

Dem Körper $C_6 (OH)_2 O_4$ käme demnach der Name *»Dioxydichinoylbenzol«*, dem Körper $C_6 O_6$ der Name *»Trichinoylbenzol«* zu. Der Einfachheit wegen haben wir die Körper *»Dioxydichinoyl«* und *Trichinoyl«* benannt.

Wie oben schon bemerkt wurde, haben sich eine Reihe von Forschern mit Darstellung von Kohlenoxydkalium und den aus demselben resultirenden Verbindungen befasst. Die Versuche, die wir in dieser Richtung anstellten, führten zu den nun folgenden Resultaten.

Zur Behandlung des Kaliums mit Kohlenoxyd bedienten wir uns einer Verbrennungsröhre, die durch zwei durchbohrte Gummistopfen mit Ein- und Ableiterohr luftdicht verschlossen werden konnte. Das Einleitungsrohr war mit den Trockenapparaten in direkter Verbindung, das Ableitungsrohr tauchte in eine Flasche mit Petroleum, um etwaiges Nachsteigen von Luft bei starker Absorption zu verhindern. Die Röhre lag in einer mit Sand gefüllten Rinne.

Auf der einen Seite wurde in langsamem Strom reines, vollkommen trockenes und sauerstofffreies Kohlenoxydgas eingeleitet. Nach vollständigem Verdrängen der Luft brachten wir 6—7 gr. Kalium, das sorgfältig von Petroleum befreit, in die Röhre und wärmten bis zum Schmelzen desselben an. Die Kaliumkugeln überzogen sich sehr bald mit einer grauen kristallinischen Masse, welche oft plötzlich das Kalium aufsaugt und amalgamartigen Metallglanz annimmt. Es entstehen dabei baumförmig verzweigte, kristallinische Auswüchse, welche nach einiger Zeit unter grösserer Absorption von Gas verschwinden. Die Absorption ist oft so heftig, dass einige Male das Verbrennungsrohr durch die freiwerdende Wärme gesprengt wurde. Es beginnt alsdann eine Farbenänderung von grau in grün und roth. Man erkennt an der geringen Absorption des Gases, dass die Reaction ihrem Ende nahe ist.

Die Substanz lässt man im Kohlenoxydgasstrome erkalten. Sie stellt alsdann eine feste graue Masse vor, welche sich nur schwierig aus dem Verbrennungsrohr entfernen lässt. Auf Wasser wirkt dieselbe heftig ein und dieses bewirkt in den meisten Fällen Entzündung und vollständige Verbrennung. Die Masse ist an sich nicht explosiv, wenn sie mit vollständig trockenem Gase bereitet wurde. Versäumt man letztere Vorsicht, so entstehen beim Kratzen mit einem Glasstab in der Substanz häufig kleine lokale Explosionen, welche sich jedoch niemals durch die ganze Masse fortpflanzen, aber häufig ein Erglühen und vollständiges Verbrennen derselben zur Folge haben.

Das Kohlenoxydkalium nimmt jedoch, wie schon früher wiederholt beobachtet wurde, beim Liegen an der Luft häufig explosive Eigenschaften an. Man thut desshalb gut, dasselbe sofort zu verarbeiten.

Die heftige Einwirkung des Wassers ist vermuthlich durch unveränderte, eingeschlossene Kaliumpartikelchen veranlasst. Ziemlich ruhig geht die Zersetzung bei Berührung mit Alkohol vor sich.

Wir haben zu diesem Zwecke das erkaltete Rohr an dem einen Ende verschlossen und mit Alkohol gefüllt einige Stunden stehen lassen. Manchmal entstehende Entzündungen des Alkohols konnten einfach durch Bedecken der Röhre gelöscht werden. Der von der Masse abgegossene Alkohol ist wenig gefärbt und zeigt stark alkalische Reactionen. Der verbleibende Rückstand ist dunkelgrün gefärbt, beim Auswaschen mit Alkohol wird er jedoch an der Luft dunkelroth. Mit verdünntem Alkohol behandelt und getrocknet bildet er schliesslich ein rothes Pulver, welches etwa die Farbe des wasserfreien Eisenoxyds besitzt.

Dieses Produkt ist das von Heller[1]) zuerst, später von Will[2]) untersuchte *rhodizonsaure Kali.*

Lerch[3]) erhielt durch Behandeln der mit Alkohol erschöpften noch dunkelgrün gefärbten Masse mit Salzsäure einen in blauglänzenden Blättchen kristallisirenden Körper, welchem er den Namen *Dihydrocarboxylsäure* mit der Formel $C_{10}\ H_8\ O_{10}$ ertheilt. Die von Lerch gegebene Beschreibung des Körpers passt genau auf die Eigenschaften unseres *Tetraoxychinon's.*

Kocht man die dunkelgrüne Substanz mit verdünnter Salzsäure, so löst sie sich mit bräunlich violetter Farbe und nach dem Erkalten scheiden sich Kristalle ab, welche sich in jeder Hinsicht mit dem erwähnten *Tetraoxychinon* identisch zeigten. Durch kohlensaures Natron wurde der Körper in

[1]) Ueber Rhodizonsäure und Krokonsäure, Prag 1837.

[2]) Annalen der Chemie 118, 187.

[3]) Annalen der Chemie 124, 20.

das beschriebene Natriumsalz $C_6 . (ONa)_2 . (OH)_2 . O_2$ verwandelt. Durch Einwirkung von Zinnchlorür wurde es in *Hexaoxybenzol* und durch Salpetersäure in *Trichinoyl* verwandelt.

Durch Behandeln des völlig frisch bereiteten Kohlenoxydkaliums mit Salzsäure erhielt Lerch eine farblose Substanz, welcher er den Namen *Trihydrocarboxylsäure* beilegt. Er findet aus seinen Analysen die einfachste Formel C H O, also die Zusammensetzung unseres *Hexaoxybenzol's*, glaubte jedoch dem Körper aus theoretischen Gründen die Formel $C_{10} H_{10} O_{10}$ ertheilen zu müssen. Auch die Eigenschaften dieser von Lerch beschriebenen Substanz stimmen mit denen unseres *Hexaoxybenzol's* völlig überein und wir glauben daher an der Identität der Körper nicht zweifeln zu können.

Auch wir konnten nach der von Lerch angegebenen Methode aus dem Kohlenoxydkalium *Hexaoxybenzol* darstellen, erhielten jedoch gleichzeitig stets *Tetraoxychinon*. Es ist anzunehmen, dass das *Hexaoxybenzol* in Form der sechsfach substituirten Kaliumverbindung $C_6 (OK)_6$ in dem Kohlenoxydkalium enthalten ist und diese durch directe Anlagerung von sechs Kalium nach der Gleichung:

$$6\,CO + 6\,K = C_6\,(OK)_6$$

entsteht.

Andererseits hätte sich auch aus Kohlenoxyd und Kalium direct das Kaliumderivat des *Tetraoxychinons* $C_6 (OK)_4 O_2$ nach der Gleichung:

$$6\,CO + 4\,K = C_6\,(OK)_4\,O_2$$

bilden können.

Das Hexaoxybenzol konnte dann aus dieser Verbindung durch die reducirende Wirkung des noch vorhandenen Kaliums entstanden sein.

Um diese Frage zu entscheiden, haben wir frisch bereitetes Kohlenoxydkalium in Essigsäureanhydrid eingetragen. Die Produkte reagiren ziemlich lebhaft auf einander und es entsteht eine bräunliche Lösung, aus der sich durch Fällen mit Wasser und wiederholtes Umkristallisiren des festen Rückstandes aus Eisessig, die sehr characteristischen farblosen Kristalle des schon beschriebenen *Hexaacetylhexaoxybenzol's* $C_6 . (O . C O C H_3)_6$ erkennen liessen. Der Schmelzpunkt der Substanz 203° wurde mit dem aus dem *Hexaoxybenzol* dargestellten identisch befunden.

Das *Hexaoxybenzol* kann somit als das erste Einwirkungsprodukt von Kohlenoxyd auf Kalium betrachtet werden. Die Reaction verläuft somit nach der erstgenannten Gleichung:

$$6 C O + 6 K = C_6 (O K)_6$$

Das *Hexaoxybenzolkalium* geht offenbar durch Oxydation an der Luft unter Abspaltung von zwei Kalium in die Tetrakaliumverbindung des *Tetraoxychinons* $C_6 (O K)_4 O_2$ über. Dieses verwandelt sich durch weitere Oxydation in das oben beschriebene *rhodizonsaure Kali.*

Die Vermuthung lag nahe, dass die Rhodizonsäure nichts anderes sei, als das von uns beschriebene *Dioxydichinoyl*, um so mehr als wir aus der Lösung des *Dioxydichinoylkaliums* durch Fällen mit Alkohol einen rothen Niederschlag erhielten, dessen Eigenschaften ganz mit denen des rhodizonsauren Kaliums übereinstimmten.

Löst man das *rhodizonsaure Kali* in heissem Wasser, so scheiden sich beim Erkalten blauschillernde Kristalle aus, welche mit dem oben beschriebenen *Dioxydichinoylkalium* grösste Aehnlichkeit haben. Heller[1]) erhielt das *rhodizonsaure Kali* mit ähnlichen Eigenschaften; Will[2]) dagegen konnte es nur in amorphem Zustande erhalten und berechnet aus seinen Analysen die Formel $C_5 H_2 K_2 O_6$. Lerch beschreibt endlich unter dem Namen des *Carboxylsauren Kali's* ein Kaliumsalz, dessen Eigenschaften mit unserem *Dioxydichinoylkalium* viel Aehnlichkeit besassen. Er ertheilt demselben die Formel $C_{10} K_3 H O_{10}$ und hält dasselbe für verschieden von dem rothen *rhodizonsauren Kali.*

Wir suchten nun das sehr charakteristische *Dioxydichinoylnatrium* aus dem *rhodizonsauren* Kali darzustellen und verwandelten zu diesem Zwecke dieses zunächst in das Bariumsalz. Dasselbe besass die schön eosinrothe Farbe des *Dioxydichinoylbariums.* Wurde dieses mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt, so war die von dem schwefelsauren Baryt abfiltrirte Lösung fast farblos. Uebersättigte man sie mit Natriumcarbonat, so schieden sich zunächst die violettschimmernden Nadeln des *Dioxydichinoylnatriums* ab, welche sich nach kurzer Zeit in die charakteristischen grünen Oktaeder verwandelten.

Der Sicherheit halber haben wir eine Verbrennung der Substanz ausgeführt, welche uns gleichfalls zu der für das *Dioxydichinoylnatrium* aufgestellten Formel:

$$C_6 . (O Na)_2 . O_4$$

führte.

---

[1]) Journal für praktische Chemie 12, 193.

[2]) Annalen der Chemie 118, 188.

0,2312 gr. Substanz gaben 0,2817 gr. Kohlen-Dioxyd und 0,0047 gr. Wasser.

	Berechnet:	Gefunden:
Kohlenstoff:	33,64 %	33,23 %
Wasserstoff:	0,00 %	0,22 %

Es ist somit ausser Zweifel, dass unser *Dioxydichinoyl* mit der *Rhodizonsäure* identisch ist.

Die von Lerch [1]) für das *Carboxylsaure Kali* $C_{10} K_3 H O_{10}$ gefundenen analytischen Zahlen lassen sich mit unserer Formel besser vereinigen, als mit der von ihm aufgestellten.

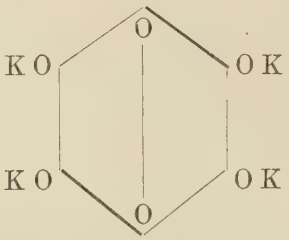
	Berechnet für $C_{10} K_3 H O_{10}$:	Berechnet für $C_6 K_2 O_6$:	Gefunden von Lerch: I.	Gefunden von Lerch: II.
Kohlenstoff	30,10 %	29,26 %	29,50 %	29,28 %.
Wasserstoff	0,25 %	—	0,38 %	0,34 %.
Kalium	29,51 %	31,70 %	30,83 %	30,60 %.

Das *Dioxydichinoyl* entsteht ebenso aus der *Tetrakalium*-verbindung des *Tetraoxychinon*, wie das *Tetraoxychinon* aus dem Hexaoxybenzolkalium durch Einwirkung des Luftsauerstoffs. Lerch erhielt schon beim Behandeln seiner Trihydrocarboxylsäure (unseres *Hexaoxybenzols*) mit alkoholischer Kalilauge ein Kaliumsalz, welches sich an der Luft zuerst grün und schliesslich roth färbte, sich also völlig wie Kohlenoxydkalium verhielt.

Wir hatten bisher aus dem *Tetraoxychinon* nur das zweibasische Natronsalz $C_6 . (OH)_2 . (ONa)_2 . O_2$ durch Einwirkung von Natriumcarbonat erhalten; bringt man jedoch eine alkoholische Lösung des Tetraoxychinons mit alkoholischer Kalilauge in Berührung, so scheidet sich ein dunkelgrünes Kaliumsalz aus, welches sich ebenso wie das Kohlenoxydkalium an der Luft schnell roth färbt und in die Kalium-

[1]) Annalen der Chemie, 124, 31.

verbindung des Dioxydichinoyls übergeht. Offenbar ist dieses die Verbindung:



Die Hydroxyle des *Tetraoxychinons* zeigen gewissermassen ein verschiedenes Verhalten. Zwei derselben verhalten sich wie Säurehydroxyle. Sie lassen sich leicht durch Metalle substituiren und die Bildung der entstehenden Salze geht schon beim Behandeln des *Tetraoxychinons* mit Alkalikarbonaten unter Austritt von Kohlensäure vor sich. Die beiden anderen Hydroxyle zeigen den Charakter von Phenolhydroxylen, da sie nur von Alkalihydraten angegriffen werden. Der Umstand, dass das zweibasische Natronsalz sich nicht zu *Dioxydichinoyl* oxydirt, scheint zu beweisen, dass die beiden substituirten Hydroxyle sich nicht in der zur Bildung einer Chinongruppe geeigneten Stellung befinden. Da letztere offenbar die Parastellung sein dürfte, so ist anzunehmen, dass hier die Orthostellung vorliegt, und da die zwei Hydroxylgruppen der Chloranilsäure $C_6 Cl_2 (O H)_2 O_2$ denselben stark sauren Charakter besitzen, und sich ebenfalls nicht zu einer Dichinoylverbindung oxydiren lassen, so glauben wir auch für diese die Orthostellung annehmen zu dürfen. Die Metastellung ist aus vielen Gründen sehr unwahrscheinlich.

Nach allen unseren Versuchen scheint die *Carboxylsäure* $C_{10} H_4 O_{10}$ von Lerch und die *Rhodizonsäure* von

Heller, Werner[1]) und Will mit unserem *Dioxydichinoyl* identisch zu sein, obwohl diese Forscher den Körper niemals in reinem Zustande in Händen hatten. Heller beschreibt als freie *Rhodizonsäure* einen Körper, welcher alle Eigenschaften des *Tetraoxychinons* besitzt. Dieser Umstand erklärt sich wohl aus der oben mitgetheilten Beobachtung, dass sich das freie *Dioxydichinoyl* unter Bildung von *Tetraoxychinon* zersetzt. Lerch bezeichnet die aus dem *Carboxylsauren* Kali (unserem *Dioxydichinoyl*kalium) abgeschiedene freie, farblose Säure als *Rhodizonsäure* ($C_5 H_4 O_6$) und erklärt die Bildung derselben aus der *Carboxylsäure* durch Aufnahme der Elemente eines Wassermoleküls.

$$C_{10} H_4 O_{10} + H_2 O = 2 (C_5 H_4 O_6)$$

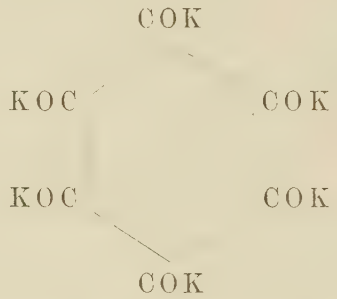
Wir konnten jedoch durch Behandeln der abgeschiedenen farblosen Säure mit Alkalicarbonaten die *Carboxylsauren Salze* (*Dioxydichinoyl*verbindungen) mit grosser Leichtigkeit wieder herstellen, ein Beweis, dass eine chemische Aenderung nicht stattgefunden hat. Lerch nimmt ebenso wie Will die Rhodizonsäure nach der Formel $C_5 H_4 O_6 + H_2 O$ zusammengesetzt an und schliesst auf diese Formel aus der Analyse des Blei und Bariumsalzes.

Wir haben indessen die letzteren Verbindungen, welche amorphe Niederschläge bilden, niemals von constanter Zusammensetzung finden können. Es scheint uns, als ob Lerch sich zu sehr durch die Analysen von Will hat beeinflussen lassen. Letztere sind leicht durch den Umstand erklärlich, dass Will die *rhodizonsauren* Salze nicht im Zustande genügender Reinheit in Händen hatte.

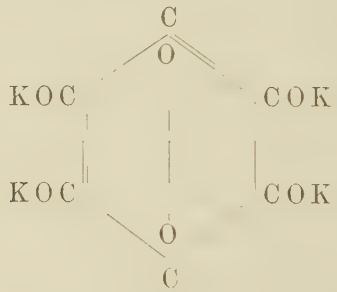
---

[1]) Journal für prakt. Chemie 1838, I Band.

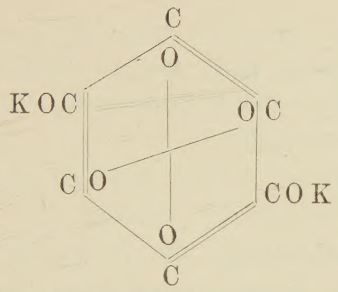
Die Einwirkung des Kohlenoxyds auf metallisches Kalium scheint somit völlig aufgeklärt und hat sich als eine direkte Synthese eines Benzolderivats aus anorganischen Verbindungen erwiesen. Ohne Zweifel lagert sich das Kalium an das Sauerstoffatom des Kohlenoxyds an und es werden dadurch drei Valenzen des Kohlenstoffs in Freiheit gesetzt. Die so entstehenden Reste K O C bauen sich im Entstehungszustande zu je sechs zum Benzolkern auf und bilden das Molekül:



Durch Oxydation bei Einfluss von Luft und Feuchtigkeit werden zunächst 2 Kaliumatome in Form von Kalihydrat abgespalten und es entsteht die Verbindung:



Das Tetrakaliumsalz des *Tetraoxychinons*, welches durch weitere Abspaltung von zwei Kaliumatomen zu *Dioxydichinoylkalium* oder *Rhodizonsaurem* Kali



oxydirt wird. Durch Oxydation in saurer Lösung (Salpetersäure) entsteht das beschriebene *Trichinoylbenzol* (die Oxycarboxylsäure von Lerch).

Bei weiterer Oxydation in alkalischer Lösung entsteht jedoch die von Gmelin [1]) entdeckte und näher untersuchte Krokonsäure $C_5 H_2 O_5$. Ueber die Konstitution der Verbindung, welche Gegenstand mehrfacher Untersuchungen gewesen ist, lässt sich für den Augenblick nichts mit Bestimmtheit sagen, da die Beschaffung des für eine eingehende Untersuchung nöthigen Materials noch grosse Schwierigkeiten bereitet hat.

Wir erhielten die *Krokonsäure* einerseits aus den obigen Verbindungen, andrerseits aus den stickstoffhaltigen Hexa-Derivaten des Benzols. Das *Diamidotetraoxybenzol* geht sowohl unter dem Einfluss von Luft und Alkali, als auch bei Oxydation mit alkalischer Permanganatlösung theilweise in *Krokonsäure* über. Diese entsteht ferner bei alkalischer Oxydation des oben beschriebenen *Nitraomidotetraoxybenzols* und des *Nitroamidodioxychinos*. Ferner erhält man sie, wie schon erwähnt, wenn man das *Trichinoyl* durch Kochen mit Wasser zersetzt und die entstehende Lösung mit Alkali eindampft.

Die *Krokonsäure* ist nicht, wie wir anfänglich glaubten, das direkte Zersetzungsprodukt des *Trichinoyls*.

[1]) Handbuch der organischen Chemie, IV. Aufl. II. Band, 478.

Die beim Kochen desselben erhaltene Lösung enthält vielmehr *Tetraoxychinon* und, wie es scheint, auch *Dioxydichinoyl*, welche erst durch Einwirkung von Alkali und Luft in Krokonsäure übergehen.

In allen diesen Fällen wurden jedoch nur geringe Mengen von *Krokonsäure* erhalten und wir sind gegenwärtig damit beschäftigt, die Bedingungen zu ermitteln, welche gestatten, diesen interessanten Körper in grösseren Mengen darzustellen.

Da alle die vorherbeschriebenen Substanzen sechs Kohlenstoffatome im Molekül enthalten, die *Krokonsäure* aber nach bisherigen Analysen 5 oder 10 Kohlenstoffatome enthält, so muss eine Zertrümmerung des Benzolkerns bei ihrer Bildung angenommen werden.

Da die Darstellung der zu den Versuchen nothwendigen *Nitranilsäure* eine Arbeit ist, welche sich bei Sommertemperatur nur mit grossen Schwierigkeiten ausführen lässt, so gedenken wir im nächsten Wintersemester diesen Theil der Arbeit in Angriff zu nehmen.